

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FLÜSSIGFORMULIERUNG VON SALZEN SULFONSAURER AZOFARBSTOFFE

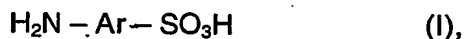
## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung von Salzen sulfonsaurer Azofarbstoffe.

- 10 Vesuvin und dessen Kupplungsprodukte wie C.I. Direct Brown 44 sind seit Anbeginn der Farbstoffchemie bekannt. So ist dem Colour Index zu entnehmen, dass formal zwei Teile Sulfanilsäure auf ein Teil Vesuvin (Bismarck Brown C.I. 21000) gekuppelt werden, um zu C.I. Direct Brown 44 zu gelangen. Die hierin zitierte deutsche Patentschrift 46804 lehrt die Umsetzung von Vesuvin mit Sulfanilsäure. Das Produkt ist jedoch mit großen Mengen Vesuvin verunreinigt, die durch Filtration abgetrennt werden. Der Farbstoff wird aus der wässrigen Lösung durch Aussalzen gewonnen. Ein durch Aussalzen erhaltener Farbstoff ist jedoch zur Herstellung von Flüssigformulierungen ungeeignet, da er mit einer viel zu hohen Salzfracht behaftet ist. Ferner sind derartige Isolierschritte sehr aufwendig.
- 15 20 Die JP 61 296 069 lehrt die Herstellung des Lithiumsalzes von Direct Brown 44, indem ausgehend vom Natriumsalz die Säure gefällt wird und anschließend mit Lithiumhydroxid das Lithiumsalz hergestellt wird. Daher war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dessen Ergebnis eine salzarme und vesuvinarme Flüssigformulierung des Farbstoffs ist. Weiterhin soll das Verfahren eine gute Raum-Zeit-Ausbeute aufweisen bei möglichst wenig Abwasser.

- 30 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Flüssigformulierungen von Salzen sulfonsaurer Azofarbstoffe gefunden umfassend: a) Herstellen von Vesuvin aus m-Phenylendiamin; b) ohne Zwischenisolierung des Vesuvins Kuppeln einer wenigstens äquimolaren Menge von diazotierten Aminoarylsulfonsäuren I



- 35 wobei Ar Phenylen, das einfach mit Sulfo, oder Naphthylen, das ein- oder zweifach mit Sulfo und/oder einfach mit Hydroxy substituiert sein kann, bedeutet auf Vesuvin und c) Isolierung der Farbstoffe in ihrer Säureform und anschließendes Lösen in wässrigen Basen.
- 40 Als Diazokomponenten I sind Aminoarylsulfonsäuren wie o-, m- und p-Aminobenzolsulfonsäure, 1-Aminobenzol-3,5-disulfonsäure, 1-Aminobenzol-2,4-

disulfonsäure, 1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäure, 1-Naphthylamin-2-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-3-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-5-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-6-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-7-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-8-sulfonsäure, 1-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure, 1-Naphthylamin-3,8-disulfonsäure, 1-Naphthylamin-4,7-disulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4,6-disulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-4-sulfonsäure, 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-5-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-6-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-7-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-8-sulfonsäure, 2-Naphthylamin-1,5-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-4,8-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-5,7-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6-disulfonsäure, 2-Naphthylamino-5,7-disulfonsäure, 2-Naphthylamin-3,6,8-trisulfonsäure, 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-7-sulfonsäure, 2-Amino-3-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure und 2-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure zu nennen.

Bevorzugt werden Aminoarylsulfonsäuren, bei denen Ar Phenylen oder Naphthylen bedeutet, die jeweils mit einer Sulfogruppe substituiert sein können. Besonders bevorzugt werden o-, m- und p-Aminobenzolsulfonsäure, insbesondere Sulfanilsäure (p-Aminobenzolsulfonsäure).

Die Diazotierung der Aminoarylsulfonsäuren I erfolgt mit üblichen Diazotierungsmitteln wie salpetriger Säure, die im Säuren aus Alkalinitrit gebildet wird. Weiterhin sind Nitrosylschwefelsäure und Alkylinitrit, speziell Neopentylglykoldinitrit, geeignete Diazotierungsmittel.

Nach Zerstörung des überschüssigen Nitrits, beispielsweise mit Amidosulfonsäure, wird das das Diazoniumsalz enthaltende Reaktionsgemisch der in der Regel wässrigen Lösung von Vesuvlin zugesetzt. Die Kupplung erfolgt bevorzugt im pH-Bereich von 4 bis 8, besonders bevorzugt von 5 bis 6.

Man stellt den pH-Wert für die Kupplung mit dem Fachmann bekannten Mitteln ein. Hierfür geeignete Basen sind beispielsweise basische Metallhydroxide wie Natronlauge, basische Metallcarbonate wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, oder Natriumdihydrogenphosphate, Amine wie Ethanolamin, oder Alkalisalze von Carbonsäuren wie Natriumacetat, Lithiumacetat, Kaliumacetat, Natriumformiat, Natriumpropionat, Natriumoxalat, Natriumsuccinat, Natriumglutamat, Natriumadipinat, Natriumglykolat, Natriumlactat, Natriummalat, Natriumcitrat, Natriumtartrat, Natriumfumarat oder Natriummaleinat.

Die Diazokomponenten I können einzeln oder in ihren Mischungen eingesetzt werden. Bei Einsatz der Gemische erhält man Farbstoffgemische, die auch unsymmetrisch substituierte Farbstoffe enthalten. Nach einer bevorzugten Verfahrensvariante werden keine Diazokomponentengemische gekuppelt. Rein formal erhält man bei zweimolarer Kupplung einer Diazokomponente I auf Vesuvin einen symmetrischen Farbstoff. In der Regel liegt jedoch ein Gemisch aus dem einfachen, zweifachen, dreifachen und vierfachen Kupplungsprodukt vor.

Auf ein Mol Kupplungskomponente werden bevorzugt 1 bis 4, besonders bevorzugt 1,5 bis 2,5 insbesondere 1,8 bis 2,2 Mol Diazokomponente eingesetzt. Auf diese Weise kann man in der Regel ein Vesuvingehalt von < 10 Gew.-% im Produktgemisch erreichen.

Die Kupplung erfolgt in der Regel im Temperaturbereich von 0 bis 20°C. Um die Umsetzung zu vervollständigen wird bevorzugt auf Temperaturen von 20 bis 30°C erwärmt.

Erfindungsgemäß wird der sulfonsaure Azofarbstoff in seiner Säureform isoliert. Dies geschieht, indem man die Mischungen nach erfolgter Kupplung ansäuert. Bevorzugt stellt man einen pH-Wert im Bereich von 0 bis 4,5, besonders bevorzugt von 0 bis 2 ein. Nach einer besonders bevorzugten Verfahrensvariante wird der pH-Wert schrittweise gesenkt. Das kann geschehen, indem man die Säure in mindestens zwei Portionen über einen Zeitraum von 15 bis 45 Minuten zugibt. Ebenso ist es möglich, die Säure in mehreren Portionen bis hin zu kontinuierlich zu dosieren.

Nach einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante ist es vorteilhaft, wenn man die Säure des sulfonsauren Azofarbstoffs bei Temperaturen von 20 bis 70 °C kristallisiert.

Man erhält die Säure des sulfonsauren Azofarbstoffs als Feststoff, der auf allgemein übliche Weise wie Filtrieren oder Zentrifugieren isoliert werden kann. So kann der Azofarbstoff auf einfachem Wege von seiner Salzfracht befreit werden. Vorzugsweise wäscht man den erhaltenen Farbstoff mit Wasser, bis der Salzgehalt < 5 Gew.-% bevorzugt < 2 Gew.-% ist.

Der sulfonsaure Azofarbstoff wird anschließend in verdünnten Basen gelöst. Je nach Wahl der Base erhält man das entsprechende Salz des Farbstoffs. Besonders bevorzugt werden die Natrium- und/oder Ammoniumsalze.

Als Salze kommen dabei Metall- oder Ammoniumsalze in Betracht. Metallsalze sind insbesondere die Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze. Unter Ammoniumsalzen im

erfindungsgemäßen Sinne sind solche Salze zu verstehen, die entweder unsubstituierte oder substituierte Ammoniumkationen aufweisen. Substituierte Ammoniumkationen sind z.B. Monoalkyl-, Dialkyl-, Trialkyl-, Tetraalkyl- oder Benzyltrialkylammoniumkationen oder solche Kationen, die sich von stickstoffhaltigen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten Heterocyclen ableiten, wie Pyrrolidinium-, Piperidinium-, Morpholinium- oder Piperaziniumkationen oder deren N-monoalkyl- oder N,N-dialkylsubstituierte Produkte. Unter Alkyl ist dabei im allgemeinen geradkettiges oder verzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl zu verstehen, das durch ein oder zwei Hydroxylgruppen substituiert und/oder durch ein bis vier Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann. In der Regel werden Lithium-, Natrium-, Kaliumsalze oder NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Salze oder ihre Mischung hergestellt.

Bei einer besonders bevorzugten Verfahrensvariante stellt man Vesuvinsäure aus m-Phenylendiamin her und setzt dieses ohne Zwischenisolierung zum sulfonsauren Azofarbstoff um.

Das Vesuvinsäure wird dabei auf allgemein bekannte Weise hergestellt, indem man formal einen von drei Teilen m-Phenylendiamin tetrazotiert und auf die restlichen zwei Teile kuppeln lässt. Hierzu werden 3 Mol m-Phenylendiamin mit 1,5 bis 2,5 Mol, bevorzugt 1,8 bis 2,2 Mol Natriumnitrit im Sauren umgesetzt. Bevorzugt wird dabei ein Verfahren bei dem man die Säure über einen längeren Zeitraum beispielsweise 30 bis 60 bevorzugt 40 bis 50 Minuten zudosiert. Zur Vervollständigung der Reaktion stellt man den pH-Wert des Reaktionsgemisches auf 2 bis 4 und rührt noch einige Zeit nach. Die gesamte Umsetzung zum Vesuvinsäure führt man bei einer Temperatur von -5 bis +25 °C, vorzugsweise 0 bis 15 °C durch. Nach beendeter Nitritzugabe wird das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 0,5 bis 4 Stunden gerührt. Anschließend kann zum Reaktionsgemisch direkt das Diazoniumsalz der Aminoarylsulfonsäure I dosiert werden.

Die wässrige Salzlösung des sulfonsauren Azofarbstoffs kann direkt für Flüssigformulierungen weiterverwendet werden.

Sofern erwünscht, werden die Farbstofflösungen mit solubilisierenden Zusätzen versetzt. Hierfür wird entweder seine Lösung oder bereits der Feststoff mit solubilisierenden Zusätzen versetzt. Solche Zusätze sind beispielsweise mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanole, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sec-Butanol oder tert-Butanol, Carbonsäureamide, wie N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid, Ketone oder Ketoalkohole, wie Aceton, Methylethylketon oder 2-Methyl-2-hydroxypentan-4-on, Ether, wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Mono-, Oligo- oder Polyalkylenglykole oder –

- thioglykole, die C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyleneinheiten aufweisen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, 1,2- oder 1,4-Butylenglykol, Neopentylglykol, Hexan-1,6-diol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Thiodiglykol, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, andere Polyole, wie Glycerin oder Hexan-1,2,6-triol, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie Ethylenglykolmonomethyl- oder –monoethylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder –monoethylether, Diethylenglykolmonobutylether (Butyldiglykol) oder Triethylenglykolmonomethyl- oder –monoethylether, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester von mehrwertigen Alkoholen,  $\gamma$ -Butyrolacton oder Dimethylsulfoxid. Geeignete solubilisierende Zusätze sind ferner Lactame, wie
- 10 Caprolactam, Pyrrolidin-2-on oder N-Methylpyrrolidin-2-on, Harnstoff, cyclische Harnstoffe, wie 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on oder 1,3-Dimethylhexahydropyrimidin-2-on sowie Polyacrylsäuren, Polyacrylsäurederivate, Polyvinylamine, Polyvinylamide, Polyvinylacetate, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polysiloxane oder Copolymere der jeweiligen Monomere. Desgleichen können Oligomere des
- 15 Ethylenimins, Ethylenoxids oder Propylenoxids oder Derivate dieser Oligomere zur Anwendung kommen.

- Bevorzugte solubilisierende Zusätze sind Harnstoffe, Mono, Di- oder Triethanolamin, Caprolactam, Mono-, Di- oder Trialkylenglykole, die C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyleneinheiten aufweisen
- 20 und/oder Oligo- und Polyalkylenglykole mit Ethylen- und/oder Propyleneinheiten sowie deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylether und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester. Ganz besonders bevorzugt sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, Neopentylglykol, Butyldiglykol, Alkylpolyethylenglykole (MW 200 – 500), Harnstoffe und Caprolactam.

- 25 Bevorzugte Flüssigeinstellungen enthalten im wesentlichen

15 bis 30 Gew.-% sulfonsaure Azofarbstoffe (bezogen auf den Farbstoff ohne Gegenion)

- 30 0 bis 30 Gew.-% solubilisierende Zusätze

- bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Flüssigeinstellung. Besonders bevorzugt werden Flüssigeinstellungen, die im wesentlichen 15 bis 30 Gew.-% sulfonsaure Azofarbstoffe und 1 bis 30 Gew.-% bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%
- 35 solubilisierende Zusätze speziell Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, Neopentylglykol, Butyldiglykol, Alkylpolyethylenglykole (MW 200 – 500), Harnstoffe und/oder Caprolactam enthalten. Diese Flüssigeinstellungen zeichnen sich durch eine hervorragende Lagerstabilität aus. . Die Flüssigeinstellungen eignen sich unter anderem zum Färben und Bedrucken cellulosischer Fasermaterialien wie holzhaltige
- 40 und holzfreie Papiermassen.

- Mithilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält man verkaufsfertige Flüssigformulierungen von sufonsauren Azofarbstoffen, die die direkte Herstellung von Färbädern durch ledigliches Verdünnen mit Wasser ermöglichen. Die
- 5 Flüssigformulierungen weisen einen geringen Salzgehalt auf. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Flüssigformulierung von Salzen der sufonsauren Tetraazofarbstoffe in guter Raum-Zeit-Ausbeute und hoher Stabilität bei Temperaturen im Bereich von 4 bis 50 °C.
- 10 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Angaben in Teilen handelt es sich um Gewichtsteile sofern nicht anders erwähnt.

#### Beispiele

##### 15 Beispiel 1

- Es wurden 173 Teile Vesuvins Base in 2500 Teilen eines Eis/Wassergemisches eingerührt. Zur Herstellung der Diazokomponente wurden 1300 Teile Wasser und 157 Teile 25 gew.-%ige Natronlauge vorgelegt und 170 Teile Sulfanilsäure darin gelöst. Zur Sulfanilsäure-Lösung wurden 1300 Teile Eis und 335 Teile 23 vol.-%ige
- 20 Natriumnitrit-Lösung zugegeben und durch Zugabe von 447 Teilen 20 %iger Salzsäure diazotiert. Nach einer kurzen Nachrührzeit wurde überschüssiges Nitrit durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört.

- Die Diazokomponente wurde zur Kupplungskomponente gegeben und mit Natronlauge
- 25 ein pH-Wert von 5,0 - 6 eingestellt. Nach beendeter Kupplung wurde der pH-Wert durch Zusatz von Salzsäure auf pH 1 gestellt. Der feste Farbstoff wurde abfiltriert und mit Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet. Man erhielt 360 g Farbstoff abzüglich 1,5 Gew.-% NaCl. Der Vesuvingehalt betrug 12 Gew.-% bezogen auf den Farbstoff.

##### 30 Beispiel 2

- 20 Teile des nach dem Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffs wurden als feuchter Presskuchen zusammen mit 5 Teilen 1,2-Propandiol in 72 Teilen verdünnter Natronlauge bei pH 10-12 gelöst.
- Nach Klärfiltration wurde die Farbstofflösung direkt zur Papierfärbung eingesetzt.

35

##### Allgemeine Versuchsvorschrift zu den Beispielen 3 - 7:

- Zur Herstellung der Kupplungskomponente wurden 163 Teile m-Phenylendiamin in 900 Teilen Wasser und 45 Teilen 20%iger Salzsäure bei Raumtemperatur gelöst vorgelegt. Darin wurden 1300 Teile Eis eingetragen. Danach wurden unter Rühren 76
- 40 Teile Natriumnitrit fest zugegeben. 395 Teile 20 %ige Salzsäure wurden innerhalb von

40 - 50 Minuten zudosiert und zur Vervollständigung der Reaktion nachgerührt. Mit 25 gew.-%iger Natronlauge wurde der pH auf 3 eingestellt und eine Stunde bei 3°C nachgerührt.

- 5 Zur Herstellung der Diazokomponente wurden 1300 Teile Wasser und 157 Teile 25 gew.-%ige Natronlauge vorgelegt und X Teile Sulfanilsäure darin gelöst. Zur Sulfanilsäure-Lösung wurden 1300 Teile Eis und Y Teile Natriumnitrit Lösung (23 vol.-%ig) zugegeben und durch Zugabe von 447 Teilen 20%ige Salzsäure diazotiert. Nach einer kurzen Nachrührzeit wurde überschüssiges Nitrit durch Zugabe von
- 10 Amidosulfonsäure zerstört.

- Die Diazokomponente wurde zur Kupplungskomponente gegeben und mit Natronlauge ein pH-Wert von 5,0 - 6 eingestellt. Nach beendeter Kupplung wurde der pH-Wert durch Zusatz von Salzsäure auf pH 1 gestellt, der feste Farbstoff wurde abfiltriert und
- 15 mit Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet.

#### Beispiel 3

- Der Farbstoff wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift hergestellt, wobei 144 Teile Sulfanilsäure (X) und 283 Teile Nitritlösung (Y) eingesetzt wurden. Man erhielt
- 20 332 g Farbstoff, abzüglich NaCl 0,84 Gew.-%. Der Vesuvingehalt betrug 15 Gew.-% bezogen auf den Farbstoff.

#### Beispiel 4

- Der Farbstoff wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift hergestellt, wobei 170
- 25 Teile Sulfanilsäure (X) und 335 Teile Nitritlösung (Y) eingesetzt wurden. Man erhielt 350 g Farbstoff, abzüglich NaCl 0,46 Gew.-%. Der Vesuvingehalt betrug 12 Gew.-% bezogen auf den Farbstoff.

#### Beispiel 5

- 30 Der Farbstoff wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift hergestellt, wobei 183 Teile Sulfanilsäure (X) und 361 Teile Nitritlösung (Y) eingesetzt wurden. Man erhielt 390 g Farbstoff, abzüglich NaCl 1,3 Gew.-%. Der Vesuvingehalt betrug 10 Gew.-% bezogen auf den Farbstoff.

#### 35 Beispiel 6

- Der Farbstoff wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift hergestellt, wobei 170 Teile Sulfanilsäure (X) und 344 Teile Nitritlösung (Y) eingesetzt wurden. Man erhielt 347 g Farbstoff, abzüglich NaCl 1,3 Gew.-%. Der Vesuvingehalt betrug 6,8 Gew.-% bezogen auf den Farbstoff.

**Beispiel 7**

Der Farbstoff wurde nach der allgemeinen Versuchsvorschrift hergestellt, wobei 177 Teile Sulfanilsäure (X) und 357 Teile Nitritlösung (Y) eingesetzt wurden. Man erhielt 352 g Farbstoff, abzüglich NaCl 0,16 Gew.-%. Der Vesuvingehalt betrug 5,8 Gew.-% bezogen auf den Farbstoff.

**Beispiel 8**

20 Teile des nach den Beispielen 3 bis 7 erhaltenen Farbstoffs wurden als feuchter Presskuchen zusammen mit 5 Teilen 1,2-Propandiol in 75 Teilen verdünnter Natronlauge bei pH 10-12 gelöst. Nach Klärfiltration wurde die Farbstofflösung direkt zur Papierfärbung eingesetzt.

**Beispiel 9**

20 Teile des nach den Beispielen 3 bis 7 erhaltenen Farbstoffs wurden als feuchter Presskuchen zusammen mit 5 Teilen 1,2-Propandiol in 75 Teilen verdünnter, wässriger Ammoniaklösung bei pH 9-10 gelöst. Nach Klärfiltration wurde die Farbstofflösung direkt zur Papierfärbung eingesetzt.

**Beispiel 10**

23 Teile (ber. 100 %) des nach den Beispielen 3 bis 7 erhaltenen Farbstoffs wurden als feuchter Presskuchen zusammen mit 5 Teilen Neopentylglykol in 72 Teilen eines Gemisches aus verdünnter Natronlauge und 25 %-igem Ammoniak bei pH 9-10 gelöst (man erhält formal das 1/1 Natrium/Ammoniumsalz). Nach Klärfiltration wurde die Farbstofflösung direkt zur Papierfärbung eingesetzt.

**Beispiel 11**

23 Teile (ber. 100 %) des nach den Beispielen 3 bis 7 erhaltenen Farbstoffs wurden als feuchter Presskuchen zusammen mit 1 Teil eines Ethylpolyethylenglykols (MW 400) in 76 Teilen eines Gemisches aus verdünnter Natronlauge und 25 %-igem Ammoniak bei pH 9-10 gelöst (man erhält formal das 1/1 Natrium/Ammoniumsalz). Nach Klärfiltration wurde die Farbstofflösung direkt zur Papierfärbung eingesetzt.

**Beispiel 12**

21 Teile (ber. 100 %) des nach den Beispielen 3 bis 7 erhaltenen Farbstoffs wurden als feuchter Presskuchen zusammen mit 5 Teilen eines Ethylpolyethylenglykols (MW 200) in 74 Teilen eines Gemisches aus verdünnter Natronlauge und 25 %-igem Ammoniak bei pH 9-10 gelöst (man erhält formal das 1/1 Natrium/Ammoniumsalz). Nach Klärfiltration wurde die Farbstofflösung direkt zur Papierfärbung eingesetzt.

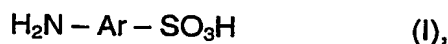


**Beispiel 13**

23 Teile (ber. 100 %) des nach den Beispielen 3 bis 7 erhaltenen Farbstoffs wurden als feuchter Presskuchen zusammen mit 2,5 Teilen Harnstoff in 74,5 Teilen eines Gemisches aus verdünnter Natronlauge und 25 %-igem Ammoniak bei pH 9-10 gelöst (man erhält formal das 1/1 Natrium/Ammoniumsalz). Nach Klärfiltration wurde die Farbstofflösung direkt zur Papierfärbung eingesetzt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung von Salzen sulfonsaurer Azofarbstoffe umfassend: a) Herstellen von Vesuvins aus m-Phenylendiamin; b) ohne Zwischenisolierung des Vesuvins Kuppeln einer wenigstens äquimolaren Menge von diazotierten Aminoarylsulfonsäuren I



- wobei Ar Phenylen, das einfach mit Sulfo, oder Naphthylen, das ein- oder zweifach mit Sulfo und/oder einfach mit Hydroxy substituiert sein kann, bedeutet auf Vesuvins und c) Isolierung der Farbstoffe in ihrer Säureform und anschließendes Lösen in wässrigen Basen.
2. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ausgehend von o-, m- und/oder p-Aminobenzolsulfonsäure als Diazokomponente die Azofarbstoffe herstellt.
3. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Vesuvins und Diazokomponente im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 4 einsetzt.
4. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Azofarbstoffe durch Einstellen des pH-Wertes auf 0 bis 4,5 isoliert.
5. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man durch schrittweises Ansäuern die Azofarbstoffe kristallisiert.
6. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigformulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die sulfonsauren Azofarbstoffe in ihrer Säureform bei Temperaturen von 20 bis 70 °C kristallisiert.
7. Flüssigformulierung erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie solubilisierende Zusätze enthalten ausgewählt aus der Gruppe aus Harnstoffe, Mono-, Di- oder Triethanolamin, Caprolactam, Mono-, Di- oder Trialkylenglykole, die C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyleneinheiten aufweisen, sowie Oligo- und Polyalkylenglykole mit Ethylen- und/oder Propyleneinheiten sowie deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylether und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester.

- 5      8.      Flüssigformulierung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 15 bis 30 Gew.-% sulfonsaure Azofarbstoffe bezogen auf den Farbstoff ohne Gegenion und 0 bis 30 Gew.-% solubilisierende Zusätze bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Flüssigeinstellung enthalten.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PO 03/12803

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B35/38 C09B35/52 C09B67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61 296069 A (NIPPON KAGAKU KOGYOSH0:KK) 26 December 1986 (1986-12-26) cited in the application Beispiele & Chemical Abstracts, vol. 107, no. 6, 1987, Columbus, Ohio, US; abstract no. 41689c	1-8
Y	abstract	7,8
A	DE 46 804 C (FARBENWERKE BAYER & CO) 27 February 1889 (1889-02-27) cited in the application Beispiele 1, 2.	1-8
Y	BE 631 379 A (BASF AG) 16 August 1963 (1963-08-16) Anspruch; Beispiele.	7,8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2004

Date of mailing of the international search report

24/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Weisbrod, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 03/12803

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
JP 61296069	A	26-12-1986	JP	1971965 C	27-09-1995
			JP	7000748 B	11-01-1995
DE 46804	C		NONE		
BE 631379	A		NONE		

## INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

International Aktenzeichen

PCT 03/12803

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C09B35/38 C09B35/52 C09B67/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 61 296069 A (NIPPON KAGAKU KOGYOSHOKK) 26. Dezember 1986 (1986-12-26) in der Anmeldung erwähnt Beispiele & Chemical Abstracts, vol. 107, no. 6, 1987, Columbus, Ohio, US; abstract no. 41689c	1-8
Y	Zusammenfassung	7,8
A	DE 46 804 C (FARBENWERKE BAYER & CO) 27. Februar 1889 (1889-02-27) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1, 2.	1-8
Y	BE 631 379 A (BASF AG) 16. August 1963 (1963-08-16) Anspruch; Beispiele.	7,8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. März 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Weisbrod, T

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PO 03/12803

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 61296069	A	26-12-1986	JP	1971965 C	27-09-1995
			JP	7000748 B	11-01-1995
DE 46804	C		KEINE		
BE 631379	A		KEINE		